



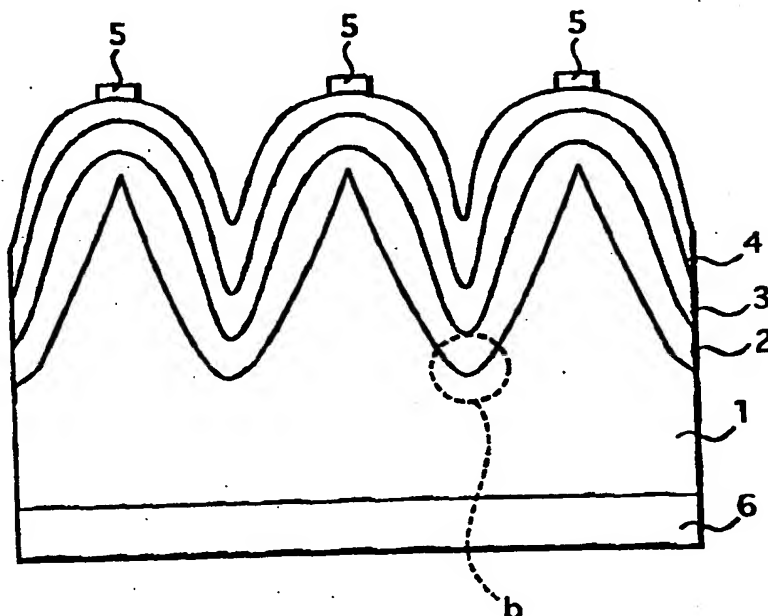
(51) 国際特許分類 H01L 31/04	A1	(11) 国際公開番号 WO98/43304 (43) 国際公開日 1998年10月1日(01.10.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01204 (22) 国際出願日 1998年3月19日(19.03.98) (30) 優先権データ 特願平9/67690 1997年3月21日(21.03.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.)(JP/JP) 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中井拓夫(NAKAI, Takuo)(JP/JP) 谷口裕幸(TANIGUCHI, Hiroyuki)(JP/JP) 家永照彦(IENAGA, Teruhiko)(JP/JP) 門永泰男(KADONAGA, Yasuo)(JP/JP) 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 鳥居 洋(TORII, Hiroshi) 〒531-0072 大阪府大阪市北区豊崎3丁目20番10号 Osaka, (JP)	(81) 指定国 AU, CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: PHOTOVOLTAIC ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称 光起電力素子及びその製造方法

(57) Abstract

A photovoltaic element which directly converts an optical energy such as solar light into an electric energy. After many uneven sections are formed on the surface of an n-type crystalline silicon substrate (1), the surface of the substrate (1) is isotropically etched. Then the bottoms (b) of the recessed sections are rounded and a p-type amorphous silicon layer (3) is formed on the surface of the substrate (1) through an intrinsic amorphous silicon layer (2). The shape of the surface of the substrate (1) after isotropic etching is such that the bottoms of the recessed sections are slightly rounded and therefore the amorphous silicon layer can be deposited in a uniform thickness.



(57)要約

太陽光などの光エネルギーを電氣的に直接変換する光起電力素子である。n型単結晶シリコン基板(1)の表面上に多数の凹凸部を形成した後、基板(1)表面に等方性エッチングを施し、基板(1)表面の凹凸部の谷(b)の部分丸くし、その基板(1)表面上に真性の非晶質シリコン層(2)を介してp型の非晶質シリコン層(3)を設ける。等方性エッチング後の表面形状は、表面凹凸部の谷の部分のみに丸みを帯び、その上に均一の膜厚の非晶質シリコン層が堆積できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	CN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	JP	日本	NO	ノールウェー		
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン						

光起電力素子及びその製造方法

5

技術分野

この発明は、太陽光などの光エネルギーを電氣的に直接変換する光起電力素子及びその製造方法に関する。

10 背景技術

単結晶シリコン基板上に非晶質シリコン層或いは微結晶シリコン層を積層したヘテロ接合型光起電力素子が知られている。このヘテロ接合においては、非晶質シリコン層或いは微結晶シリコン層に不純物がドーピングされることにより、その接合の機能を有している。

15 しかしながら、不純物をドーピングされた非晶質シリコン層或いは微結晶シリコン層は、ドーピングにより欠陥が増加し、そのヘテロ接合界面特性が低下するという問題があった。この接合界面特性の低下により、光起電力素子に用いた場合、キャリアが再結合する結果、高い変換効率が得られない。

20 そこで、単結晶シリコン基板と非晶質シリコン層との間に実質的に真性な非晶質シリコンを挟み、その界面での欠陥を低減し、ヘテロ接合界面の特性を改善した光起電力素子が提案されている（特開平3-70183号公報（IPC：H01L 31/04）参照）。

また、従来の光起電力素子においては、光閉じ込め効果による短絡
25 電流の向上を図るため、単結晶シリコン基板をレジストを用いたエッチング処理、或いは機械的な切削若しくは水酸化カリウム（KOH）や水酸化ナトリウム（NaOH）溶液などのアルカリ性水溶液を用いた異方性エッチングなどにより、基板表面にライン状又は格子状などの多数の凹凸部が形成されている。

30 図11に、ヘテロ接合界面特性を改善した構造（以下、HIT構造という。）において、光閉じこめ効果を備えた光起電力素子の構造を

示す。図 1 1 に示すように、表面に多数の凹凸部が形成された n 型単結晶シリコン基板 1 上に、真性な非晶質シリコン層 2 が形成され、その上に p 型非晶質シリコン層 3 が形成されている。そして、p 型非晶質シリコン層 3 上の全面に受光面側電極 4 が設けられ、この受光面側電極 4 上に櫛形集電極 5 が形成されている。また、基板 1 の裏面には裏面側電極 6 が形成されている。

尚、図 1 1 においては、櫛形集電極 5 をピラミッド状の凸部の頂点のみに形成しているように記載しているが、実際の櫛形集電極 5 の線幅は狭いところでも $100\ \mu\text{m}$ 程度の幅である。従って、櫛形集電極 5 の一つの電極でもピラミッド状の凸部の 10 個から 20 個程度の幅になるが、櫛形集電極 5 というイメージが理解しやすいように便宜上ピラミッド状の凸部の頂点のみに電極が形成されているように記載している。

しかしながら、上記した従来の基板 1 の表面の構造では、この基板 1 上にプラズマ CVD 法により真性な非晶質シリコン膜 2 を形成する場合に次のような問題が生じる。即ち、プラズマ CVD 法により非晶質シリコンなどの非晶質半導体膜を形成する場合には、表面の凹凸部の先端 a 及び谷 b の部分と、それらの間の平面において、非晶質半導体膜の膜厚に不均一性が生じ易く、先端 a において厚く、谷 b において薄くなるために、谷 b においては十分な膜厚の非晶質半導体膜が堆積されない。従って、図 1 1 においては、谷 b 部分で真性な非晶質シリコン層 2 と p 型非晶質シリコン層 3 の膜厚が薄くなるために、開放電圧の低下や基板と電極の短絡が発生し、光起電力素子の出力特性の著しい低下を招いていた。

この発明は、上述した従来の問題点を解決し、出力特性及び生産歩留まりを向上させることができる光起電力素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

30 発明の開示

この発明の光起電力素子は、多数の凹凸部を形成された結晶系シリ

コン基板上に非晶質或いは微結晶シリコン層を設けた光起電力素子であって、前記基板の凹凸部の谷の部分丸く形成されていることを特徴とする。

- 5 上記のように凹凸部の谷部分に丸みを持たせることにより、この上に形成される非晶質或いは微結晶シリコン層の膜厚が均一にできる。

また、この発明の光起電力素子は、多数の凹凸部を形成された一導電型の結晶系シリコン基板表面上に他導電型の非晶質或いは微結晶シリコン層を設けた光起電力素子であって、前記基板の凹凸部の谷の部分丸く形成されていることを特徴とする。

上記一導電型の結晶系シリコン基板表面と他導電型の非晶質或いは微結晶シリコン層との間に実質的に真性な非晶質或いは微結晶シリコン層を介在させるとよい。

- 上記のように凹凸部の谷部分に丸みを持たせることにより、この上に形成される他導電型の非晶質或いは微結晶シリコン層の膜厚が均一にできる。特に実質的に真性な非晶質或いは微結晶シリコン層を介在させてヘテロ接合界面の特性を改善したH I T構造の光起電力素子の開放電圧及び曲線因子が改善できる。この実質的に真性な非晶質或いは微結晶シリコン層とは、結晶系シリコン基板とのヘテロ接合界面での欠陥を低減し、ヘテロ接合界面特性を改善させるものであり、後の工程等により、真性な非晶質或いは微結晶シリコン層にドーパントが拡散された場合においてもヘテロ接合界面特性の改善に影響を及ぼさない膜である。

- 上記した谷の部分は、山の部分より大きい曲率の曲面を有するように形成すると良い。

更に、前記谷の部分は、半径0.005 μm 以上の曲面であることが好ましく、より好ましくは、半径が0.01 μm から20 μm の曲面である。

- また、前記一導電型結晶系シリコン基板の裏面側に一導電型ハイドープ層を形成することができる。一導電型ハイドープ層を設けることで、B S F型光起電力素子が得られる。

また、前記結晶系シリコン基板の裏面側に非晶質或いは微結晶シリコンからなる一導電型ハイドロップ層を形成することができる。前記結晶系シリコン基板と非晶質或いは微結晶シリコンからなる一導電型ハイドロップ層との間に実質的に非晶質或いは微結晶シリコン層を介在させるとよい。

このような構造にすることで、低温プロセスによりBSF型光起電力素子が得られる。上記したように、実質的に真性な非晶質或いは微結晶シリコン層とは、結晶系シリコン基板とのヘテロ接合界面での欠陥を低減し、ヘテロ接合界面特性を改善させることができる。

また、この発明の光起電力素子は、表裏面に多数の凹凸部を形成された一導電型の結晶系シリコン基板上に他導電型の非晶質或いは微結晶シリコン層を設けた光起電力素子であって、前記基板表面の凹凸部の谷の部分が丸く形成されていることを特徴とする。

上記一導電型の結晶系シリコン基板と他導電型の非晶質或いは微結晶シリコン層との間に実質的に真性な非晶質或いは微結晶シリコン層を介在させるとよい。

上記した谷の部分は、山の部分より大きい曲率の曲面を有するように形成すると良い。

更に、前記谷の部分は、半径 $0.005\mu\text{m}$ 以上の曲面であることが好ましく、より好ましくは、半径が $0.01\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の曲面である。

前記谷の部分は、山の部分より大きい曲率の曲面を有するように形成できる。

更に、前記他導電型非晶質或いは微結晶シリコン層上に透明電極が設けられ、この透明電極上に櫛形集電極が設けられると共に、前記基板裏面側に透明電極が設けられ、この透明電極上に櫛形集電極が設けられるように構成すると良い。

このように構成することにより、基板が薄膜化しても基板のそりの発生を防止することができる。

この発明の光起電力装置の製造方法は、結晶系シリコン基板上に多

数の凹凸部を形成した後、前記基板面に等方性エッチングを施し、前記基板表面の凹凸部の谷の部分を丸くし、その基板表面上に実質的に真性の非晶質或いは微結晶シリコン層を設け、この上に非晶質或いは

5 微結晶シリコン層を設けることを特徴とする。

ここで、実質的に真性の非晶質或いは微結晶シリコン層は、成膜時にドーパントガスは混合せずに、シランガスなどの原料ガスを用いてプラズマ分解などにより真性の非晶質或いは微結晶シリコン層を堆積することにより形成されるものである。後の工程等により、実質的に

10 真性の非晶質或いは微結晶シリコン層内にドーパントが拡散される場合がある。しかし、この実質的に真性の非晶質或いは微結晶シリコン層は、単結晶シリコン基板とのヘテロ接合界面での欠陥を解消するために設けられるものであり、成膜時にドーパントガスを含まずに形成することで界面特性は改善され、成膜後にドーパントが拡散されても

15 界面特性には影響がない。

前記等方性エッチングとして、フッ酸と硝酸の混合溶液によるウェットエッチングを用いるとよい。

また、結晶系シリコン基板上の多数の凹凸部は、結晶系シリコン基板表面を清浄化する第一工程と、この結晶系シリコン基板をアルカリ

20 性溶液中で表面処理し、表面に凹凸部を形成する第二工程と、により形成すると良い。

前記第一工程は、第二工程のアルカリ性溶液と同じ種類のアルカリ性溶液を用いると良い。

前記第二工程を、界面活性剤を含有するアルカリ性溶液で行うことが望ましい。上記した構成によれば、等方性エッチング後の表面形状は、表面凹凸部の谷の部分が僅かに丸みを帯びる程度であるため、光起電力素子の短絡電流の大きさには影響を与えることない。そして、非晶質或いは微結晶シリコン膜の膜厚不均一性が低減されるので、開放電圧の低下や基板と電極間の短絡が解消され、光起電力素子の出力

30 特性及び生産歩留まりが向上する。

図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明の実施例にかかる光起電力素子を示す断面図、
第 2 図は、この発明により等方性エッチングの状態を示す模式図であ
5 る。第 3 図は、基板に設けた凹凸部の谷部の形状と変換効率の関係を
示す図である。

第 4 図は、この発明の第 2 の実施例にかかる光起電力素子を示す断
面図である。第 5 図は、この発明により基板にエッチングを施した状
態を示す断面図である。第 6 図は、この発明の第 3 の実施例にかか
10 る光起電力素子を示す断面図、第 7 図は、この発明の第 4 の実施例にか
かる光起電力素子を示す断面図、第 8 図は、この発明の第 5 の実施例
にかかる光起電力素子を示す断面図である。

第 9 図は、この発明に用いられる基板の凹凸部形成のための第二工
程において使用する NaOH の濃度と光起電力素子の光電変換特性と
15 の関係を示す特性図、第 10 図は、この発明に用いられる基板の凹凸
部形成のための第二工程において使用する界面活性剤の表面張力と光
起電力素子の光電変換特性との関係を示す特性図である。

第 11 図は、従来の光閉じこめ効果を有する HIT 構造の光起電力
素子を示す断面図である。

20

発明を実施するための最良の形態

この発明をより詳細に説明するため、添付の図面を参照してこれを
説明する。第 1 図は、この発明法により製造された単結晶シリコン光
起電力素子の断面図を示しているが、前述した第 11 図と同様に、櫛
25 形集電極 5 というイメージを理解しやすいように便宜上ピラミッド状
凸部の頂点のみに電極が形成されているように記載している。以下の
実施例の断面図についても同様である。

この発明の光起電力素子は、表面にピラミッド型の凹凸部を多数有
する n 型単結晶シリコン基板 1 上に真性の非晶質シリコン層 2 が設け
30 られ、この上に p 型非晶質シリコン層 3 が設けられている。この p 型
非晶質シリコン層 3 上の全面に ITO からなる受光面側電極 4 が形成

され、この受光面側電極 4 上に銀 (Ag) からなる櫛形集電極 5 が形成されている。また、単結晶シリコン基板 1 の裏面にアルミニウム (Al) からなる裏面側電極 6 が設けられている。

- 5 さて、この発明の特徴とするところは、単結晶シリコン基板 1 表面の凹凸部の谷 b の部分を丸く形成したことである。前述したように、従来の光起電力素子においては、シリコン基板 1 表面に堆積する非晶質シリコン層は凹凸部のピラミッド形状の先端 a 部分において厚くなり、谷 b の部分で薄くなり、膜厚の不均一性が発生している。これに
10 対して、この発明においては、谷 b の部分を丸く形成することにより、基板 1 上に形成される非晶質シリコン層 2、3 の膜厚は等しくできる。

この発明においては、単結晶シリコン基板 1 上に非晶質シリコン層 2 を堆積するまでに、基板 1 に凹凸部の形成及び谷部の丸み付けの処理を行っている。即ち、基板 1 上に、プラズマ CVD 法により非晶質
15 シリコン層 2、3 を堆積するまでに、基板 1 表面にピラミッド状の凹凸部を形成した後、形成された谷 b の部分に丸みをつける処理を行っている。以下、この処理につき説明する。

まず、基板 1 に光閉じ込め用に最適な凹凸部を形成する方法について説明する。

- 20 この発明においては、第一工程として結晶系半導体基板表面の加工歪及び表面の付着物の除去のために基板表面を清浄化し、次いで、第二工程として凹凸構造を形成するための異方性エッチングを行っている。ここで、加工歪みとは、単結晶シリコンインゴットから基板をスライスして切り出すときに、基板表面の深さ数十 μm の領域にまで生
25 成される結晶構造の歪みを指している。

上記第一工程は基板表面の深さ数十 μm の領域にまで形成された加工歪、及び表面の付着物を除去することが目的であるので、基板表面の深さ数十 μm の領域までエッチング除去する工程であることが望ましい。

- 30 また、量産を考慮すると工程時間をできるだけ短くすることが要求されるので、結晶系半導体のエッチング速度を速めるために濃度の高

いエッチング溶液を用いることが望ましい。

加えて、この発明においては本工程で使用するエッチング溶液に基板表面の付着物が混入し、エッチング特性に影響を及ぼすことになる
5 ので、エッチング溶液の繰り返し使用回数を増大させるためにも、濃度の高いエッチング溶液を使用することが好ましい。

一方、第二工程にあつては光起電力素子の凹凸構造を形成することが目的なので、光起電力素子として最適な凹凸構造、即ち凹凸の山から山の長さが好ましくは10～50 μ mの範囲で、且つ山の頂角を9
10 0度以下とした凹凸構造を精度良く形成する必要がある。従つて、異方性エッチングの速度が速すぎると最適な凹凸構造を精度良く且つ再現性良く得ることが困難になるので、用いるエッチング溶液の濃度を比較的小さくする必要がある。

また、上記第二工程で用いるエッチング溶液は結晶系半導体基板の
15 異方性エッチングを行う必要があるので、NaOH或いはKOHといったアルカリ性溶液が用いられる。これらの薬品を用いるに当たっては薬品の保守管理、或いはエッチングに使用する器材の耐薬品性に留意する必要がある、使用薬品の数が増えると保守管理或いは器材の耐薬品性の対策に要する時間及びコストが増大する。

20 従つて、上記第一工程で用いるエッチング溶液としても第二工程と同じ種類のアルカリ性溶液を用いることが望ましい。

さらに、上記第二工程では、前述の通り異方性エッチング中に生じるシリコン小片或いは反応生成物が基板に再付着し、基板表面に微細な荒れが生じることがある。これを防止するために界面活性剤やイソ
25 プロピールアルコール（IPA）をアルカリ性水溶液に混合させる必要がある。

具体的には、アルカリ性溶液による結晶性半導体基板のエッチング
30 工程中においては基板表面に多数の気泡が生じる。そして、IPAや界面活性剤は、この気泡の大きさを小さくし、或いは気泡の基板表面からの脱離を促進させるため、気泡中に存在するシリコン小片または反応生成物が基板に再付着することを防止できるものと考えられる。

また、界面活性剤によるこの脱離促進の効果は、表面張力を所定値以下とすることにより一層増大する。

加えて、第二工程中に、例えば基板を上下に振動させる、基板に超音波振動を与える、或いはエッチング溶液に超音波振動を与える、或いはエッチング溶液を窒素 (N_2)、アルゴン (Ar) 等の不活性ガスでバブリングする等の方法により、直接または間接的に基板を振動させることで、IPAまたは界面活性剤による上記気泡の脱離の効果を一層促進することが可能となる。

10 上記した第一工程及び第二工程の具体的実施例を説明する。

(100)面に沿ってスライスした比抵抗 $0.1 \sim 10 \Omega \text{cm}$ 、厚さ $200 \sim 400 \mu\text{m}$ のn型シリコン単結晶基板1を用意する。そして、この基板1を温度約 85°C の約5重量%の水酸化ナトリウム ($NaOH$) 水溶液に10分間浸し、基板1の表面の加工歪みを除去する
15 第一工程を行う。この工程により、基板表面の約 $10 \mu\text{m}$ の深さまで生成された加工歪みが除去され、結晶性の良好な単結晶シリコン基板を得ることができる。尚、本実施例では第一工程のエッチング溶液として $NaOH$ 水溶液を用いているが、前述したように濃度を高くしてエッチング速度を速めているために過エッチング状態となり、基板表面には比較的なだらかな凹凸構造が形成されることになる。
20

続いて、第一の工程より低濃度の約2重量%の水酸化ナトリウム ($NaOH$) とイソプロピルアルコール (IPA) 水溶液の混合水溶液を用いて、基板1表面に異方性エッチングを施す第二工程を行う。この第二工程により、基板1表面にピラミッド形状の凹凸部が形成される。
25 単結晶シリコンは、アルカリ水溶液により異方性エッチングされる。即ち、(111)面のエッチング速度が他の結晶方位に比べて著しく小さいことから、(100)面にスライスされた単結晶基板1を約2%の水酸化ナトリウムとイソプロピルアルコール水溶液の混合水溶液を用いてエッチングを行うことにより、シリコンは(111)面に沿って異方性エッチングされ、基板1の表面に深さ $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度のピ
30 ラミッド状の凸部が前面に均一に形成される。即ち、(111)面に

配向した4個の壁により形成された断面がV字型の凹部が全面に形成される。

上記第二工程中においては、エッチング溶液中に含まれるアルカリ
5 とシリコン基板とが反応して水素が発生し、この水素が気泡として基板表面に付着することとなる。気泡が付着していると、その部分がアルカリと反応できず均一な凹凸ができない。そこで、アルカリ水溶液にIPA水溶液を混合し、気泡の付着を防止している。

尚、IPAは揮発性であるので、第二工程中にIPAの補充、濃度
10 などの管理を厳重に行う必要がある。

第二工程中に発生した水素の基板表面上への付着を防止するためには、上記したIPAの代わりに界面活性剤を用いることができる。この場合、第二工程は、例えば、約1.5重量%のNaOH水溶液に約1重量%の割合で界面活性剤を添加したエッチング溶液を用い、その
15 溶液の温度を約85℃として約30分間浸すことにより、上述したIPAと同様に凹凸のエッチングが行える。界面活性剤はIPAと異なり揮発性を有せず、工程中における界面活性剤の補充、濃度管理を厳重に行う必要がないため、工程を容易にすることができる。

尚、界面活性剤としては、上記実施例では、例えば、日本油脂株式会社製シントレックスを用いたが、これに限るものではなく他の界面
20 活性剤を用いても良い。

上記した第一及び第二の工程により、この実施例では、基板表面に幅5 μ m、深さ(高さ)5 μ mの光閉じ込め効果に最適なピラミッド形状の凹凸部が形成できた。

25 上記した方法を用いて凹凸基板100枚を製造したところ、この発明においては第一工程及び第二工程に使用するエッチング溶液をいずれも交換する必要がなかった。

続いて、基板1に凹凸部を形成した後、形成された谷bの部分に丸みを付ける処理を行う。上記凹凸部が形成された基板1を純水で洗浄
30 した後、フッ酸(HF)と純水(H₂O)を1:100の割合で混合したフッ酸水溶液に基板1を浸し、基板表面の酸化膜を除去し、純水で

洗浄する。

その後、アンモニア (NH_4OH)、過酸化水素 (H_2O_2)、純水 (H_2O) を 1 : 1 : 5 で混合した水溶液に基板 1 を浸し、基板表面の
5 粒子や有機物を取り込んでシリコン表面を酸化させ、純水で洗浄する。
そして、フッ酸と純水を 1 : 100 の割合で混合したフッ酸水溶液に
基板 1 を浸し、基板表面の酸化膜を除去し、純水で洗浄する。この酸化
膜の除去により、基板表面の粒子、有機物が除去される。

次に、35%塩酸 (HCl)、30%過酸化水素 (H_2O_2)、純水
10 (H_2O) を 1 : 1 : 6 の割合で混合した水溶液に基板 1 を浸すこと
により、基板 1 表面に付着しているアルミニウム、鉄、マグネシウム
等の太陽電池特性に悪影響を及ぼす重金属及びナトリウム等のアルカ
リ成分を取り込んで基板表面を酸化させる。そして、フッ酸と純水を
1 : 100 の割合で混合したフッ酸水溶液に基板 1 を浸し、基板表面
15 の酸化膜を除去し、純水で洗浄する。この酸化膜の除去により、基板
表面の重金属等が除去される。

その後、フッ酸 (HF) と硝酸 (HNO_3) を 1 : 20 の割合で混合
した水溶液に約 30 秒間、基板 1 を浸すことにより、基板表面を等方
性エッチングで約 $2\ \mu\text{m}$ 除去する。この等方性エッチングで基板表面
20 の凹凸部の谷部の部分に丸みが生じる。等方性エッチングが終了した
後、純水で洗浄し、フッ酸と純水を 1 : 100 の割合で混合したフッ
酸水溶液に基板 1 を浸し、基板表面の酸化膜を除去し、純水で洗浄す
る。

このように、基板 1 の表面処理の終了後、基板 1 の表面を水素 (H_2)
25 プラズマで処理し、更にプラズマ CVD 法により、シランガス (SiH_4)
を用いて膜厚 50 ~ 200 オングストロームの真性非晶質シリコ
ン層 2 を堆積させ、その上にシランガス (SiH_4) とドーパントガス
としてジボランガス (B_2H_6) を用いて膜厚 50 ~ 200 オングスト
ロームの p 型非晶質シリコン層 3 を堆積させて、pn 接合を形成する。
30 この後、スパッタ法により膜厚 1000 オングストロームの ITO
からなる受光面側電極 4 を形成し、この上にスパッタ法により膜厚 1

μm の銀からなる櫛形集電極5を形成する。また、基板1の裏面側に真空蒸着法により膜厚 $2\mu\text{m}$ のアルミニウムからなる裏面側電極6を形成することにより、この発明の光起電力素子が形成される。

- 5 ところで、上記した光起電力素子においては、単結晶シリコン基板1とp型非晶質シリコン層3とのヘテロ接合界面特性を改善させるために、真性な非晶質シリコン層2を介在させているが、p型非晶質シリコン層3の作成時やその後の熱処理工程により、p型ドーパントが真性な非晶質シリコン層2に拡散されることがある。この真性な非晶質シリコン層2はヘテロ接合界面での欠陥を低減するために設けられるものであり、後の工程により、p型ドーパントが拡散されても接合界面特性には影響がない。
- 10

上記した等方性エッチングの場合、図2に示すように、凹凸部が形成された基板1の表面1aからあるエッチング時間において、rだけエッチングされ、その表面が1bになるとすると、谷部bにおいてはエッチング前の谷部を中心とした半径rの曲面が形成される。

15

また、上記したHIT構造の光起電力素子における真性の非晶質シリコン層2の膜厚は50オングストローム($0.005\mu\text{m}$)以上必要である。従って、この膜厚の非晶質シリコン層を均一に形成できる形状を考えると、谷部で50オングストロームの曲面が必要である。また、半径が50オングストローム未満になると、図11に示すように、非晶質シリコン層2、3の膜厚が次第に不均一になる。このため谷部bの曲面の半径は50オングストローム以上にする。

20

また、等方性エッチングを行っていくと、基板1表面をピラミッドではなく平坦になるまでエッチングを行うことができる。図3に、等方性エッチングの時間を変化させ、谷部bの曲率の半径を変化させて、光起電力素子を作成し、その変換効率を測定した結果を示す。図3から、谷部bの丸みの形状はその曲率の半径が $0.01\sim 20\mu\text{m}$ の範囲が最適であることが分かった。

25

- 30 次に、上記のこの発明の方法により形成した光起電力素子と、基板1上にピラミッド形状の凹凸部のみ形成し、等方性エッチングを施さ

ない以外はこの発明と同じ条件で作成した光起電力素子を準備し、両者をAM1.5、100mW/平方センチメートルの照度のソーラーシミュレータ下において、太陽電池特性を測定した結果を表1に示す。

5 表 1

	V _{oc} (V)	I _{sc} (A)	F.F.	η (%)
本発明装置	0.65	3.49	0.75	17.0
従来装置	0.62	3.52	0.72	15.7

表1から明らかなように、この発明による光起電力素子は、従来構造の光起電力素子に比べて開放電圧(V_{oc})が約5%、曲線因子(F.F.)が4%改善され、変換効率(η)が8%向上した。これは、この発明の光起電力素子が、そのピラミッド構造の谷部を等方性エッチング処理により丸みを帯びた形状としたため、シリコン基板上に積層した非晶質シリコン層の膜厚の不均一性が低減され、電界強度のムラや受光面側集電極とシリコン基板の短絡が発生しなくなったためである。

さらに、基板1の表面形状をライン状或いは格子状の凹凸構造とした場合にも同様の効果が得られた。

15 上記した実施の形態においては、等方性エッチングの方法として、フッ酸と硝酸の混合液を用いたが、これ以外に、HF/HNO₃/CH₃COOHの混合液を用いたウェットエッチングや、CF₃/O₂ガスを利用したドライエッチングなどにより等方性エッチングを行うこともできる。

20 尚、上記した実施例においては、櫛形集電極5をスパッタ法により、また裏面側電極6を真空蒸着法により形成しているが、櫛形集電極5をAgペーストを用いたスクリーン印刷法、裏面側電極6をAlペーストを用いたスクリーン印刷法により形成することもできる。

25 尚、Agペーストの焼成温度は約200℃程度であるので、基板1上に非晶質シリコン層2、3及び受光面側電極4を形成後にAgペーストをスクリーン印刷し、その後焼成し、櫛形集電極5を形成することができる。しかし、焼成温度が約700℃程度のAlペーストの場合には、非晶質シリコン2、3形成後には熱処理の関係からAlペー

ストの焼成は行えない。そこで、裏面側電極 6 として A 1 ペーストを用いる場合には、非晶質シリコン層を形成する前に基板 1 の裏面側全面に A 1 ペーストを印刷し、焼成して裏面側電極 6 を形成する。その後、非晶質シリコン層 2、3、受光面側電極 4 及び楕形集電極 5 を形成すればよい。

第 4 図は、この発明の第 2 の実施例を示す断面図である。この実施例は、基板 1 の裏面近くでのキャリアの再結合による効果を防ぐために、基板 1 の裏面に内部電界を導入したいわゆる B S F (B a c k S u r f a c e F i e l d) 型光起電力素子である。第 4 図に示すように、 n 型基板 1 の裏面に n 型ハイドロプ層 7 を設けている。

この第 4 図に示す光起電力素子は、例えば、次のようにして形成することができる。上記したように、 (100) 面に沿ってスライスした比抵抗 $0.1 \sim 10 \Omega \text{cm}$ 、厚さ $200 \sim 400 \mu\text{m}$ の n 型シリコン単結晶基板 1 を用意する。そして、この基板 1 を温度約 85°C の約 5 重量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に 10 分間浸し、基板 1 の加工歪みを除去する第一工程を行う。続いて、第一の工程より低濃度の約 1.5 重量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に約 1 重量%の割合で界面活性剤を添加した混合水溶液を約 85°C にし、基板 1 を浸す第二の工程を施す。この工程により基板 1 表面に異方性エッチングが施され、ピラミッド形状の凹凸部が形成される。

続いて、 POCl_3 ガスを用いて約 550°C の温度で 15 ~ 20 分、 P (リン) を拡散し、約 $0.5 \mu\text{m}$ の深さで基板の周囲に n 型層が形成される。

その後、純水で洗浄した後、フッ酸 (HF) と純水 (H_2O) を 1 : 100 の割合で混合したフッ酸水溶液に基板 1 を浸し、基板表面の酸化膜を除去し、純水で洗浄する。

続いて、アンモニア (NH_4OH)、過酸化水素 (H_2O_2)、純水 (H_2O) を 1 : 1 : 5 で混合した水溶液に基板 1 を浸し、基板表面の粒子や有機物を取り込んでシリコン表面を酸化させ、純水で洗浄する。そして、フッ酸と純水を 1 : 100 の割合で混合したフッ酸水溶液に

基板を浸し、基板表面の酸化膜を除去し、純水で洗浄する。この酸化膜の除去により、基板表面の粒子、有機物が除去される。

次に、35%塩酸(HCl)、30%過酸化水素(H_2O_2)、純水
5 (H_2O) を1:1:6の割合で混合した水溶液に基板1を浸すことにより、基板1表面に付着しているアルミニウム、鉄、マグネシウム等の太陽電池特性に悪影響を及ぼす重金属及びナトリウム等のアルカリ成分を取り込んで基板表面を酸化させる。そして、フッ酸と純水を1:100の割合で混合したフッ酸水溶液に基板1を浸し、基板表面
10 の酸化膜を除去し、純水で洗浄する。この酸化膜の除去により、基板表面の重金属等を除去される。

その後、基板1の裏面をレジスト等で被覆した後、フッ酸(HF)と硝酸(HNO_3)を1:20の割合で混合した水溶液に約30秒間基板1を浸すことにより、基板表面を等方性エッチングで約 $2\mu\text{m}$ 除去
15 する。この等方性エッチングで基板表面の凹凸部の谷部の部分に丸みが生じるとともに、基板表面及び側面のn層が除去され、基板1の裏面のみn型ハイドープ層7が形成される。

この等方性エッチングが終了した後、純水で洗浄し、フッ酸と純水を1:100の割合で混合したフッ酸水溶液に基板1を浸し、基板表面
20 の酸化膜を除去し、純水で洗浄する。

このように、基板1の表面処理を終了した後に、前述した実施例と同様にプラズマCVD法により、真性非晶質シリコン層2、及びp型非晶質シリコン層3を堆積させ、pn接合を形成する。この後、スパッタ法により膜厚1000オングストロームのITOからなる受光面
25 側電極4を形成し、この上にAgペーストを用いたスクリーン印刷法により銀からなる櫛形集電極5を形成する。また、基板1の裏面のn型ハイドープ層7側に真空蒸着法により膜厚 $2\mu\text{m}$ アルミニウムからなる裏面側電極6を形成することにより、BSF型光起電力素子が形成される。

30 裏面側電極6をAlペーストを用いたスクリーン印刷法で形成する場合には、前述した実施例と同様に、非晶質シリコン層などの形成前

に基板 1 の裏面側に裏面側電極 6 を形成する。

上記した実施の形態においては、基板 1 の表面側にのみ凹凸が形成されているように説明しているが、基板 1 の裏面側にマスクなどを施し、エッチングによる凹凸形状が形成されないように手当をしないと、
5 実際には、第 5 図に示すように、基板 1 の表裏面に谷部分に丸みが形成された凹凸形状がエッチングにより形成される。

従って、第 6 図第 3 の実施例に示すように、凹凸形状が形成された基板 1 の表面側にプラズマ CVD 法により、真性非晶質シリコン層 2、
10 及び p 型非晶質シリコン層 3 が形成され、p 型非晶質シリコン層 3 上にスパッタ法により膜厚 1000 オングストロームの ITO からなる受光面側電極 4 が形成され、この上に Ag ペーストを用いたスクリーン印刷法により銀からなる櫛形集電極 5 が形成される。また、基板 1 の裏面側には Al ペーストを用いて膜厚 20 ~ 25 μm 程度の裏面側
15 電極 6 が形成される。

この裏面側電極 6 の形成は、基板 1 の裏面全面に Al ペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方が量産性の点から便利である。この方法は、例えば、基板 1 の裏面側全面に Al ペーストをスクリーン印刷法により塗布した後、約 700 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理によりペーストを焼成
20 し、約 20 μm の膜厚で Al からなる裏面側電極 6 を形成している。

ところで、近年においては、材料費の節減のために基板 1 の薄膜化が進んでいる。このため、ペースト焼成時熱処理に、Al とシリコンとの熱膨張係数の差により基板 1 にそりが発生し、このそりのために後工程で基板 1 が割れ、歩留まりが低下するという問題が発生すること
25 がある。

第 7 図に示す第 4 の実施例においては、基板 1 が薄膜化してもそりが発生しないようにした光起電力素子である。即ち、基板 1 の裏面側に基板 1 の表面側と同じく ITO からなる透明電極 8 を設け、この透明電極 8 上に Ag ペーストを用いて櫛形状の集電極 9 をスクリーン印刷法で形成する。また、表面側においても ITO からなる透明電極 4
30 上に櫛形電極 5 を形成する。

このように基板 1 の表裏とも I T O からなる透明電極 4、8 を介して同じ形状の櫛形集電極 5、9 を設けることで、一方向に応力の集中がなくなり、基板 1 のそりが防げる。

- 5 第 8 図に示す第 5 の実施例においては、B S F 型光起電力素子を熱拡散を用いずに低温プロセスで作成した実施例である。即ち、裏面側に基板 1 側に基板温度 170℃程度の低温プロセスによるプラズマ C V D 法により、シランガス (SiH_4) を用いて膜厚 50~100 オングストロームの真性非晶質シリコン層 10 を堆積させ、この上にシランガス (SiH_4) 及びドーパントガスとしてフォスフィンガス (PH_3) を用いて膜厚 50~500 オングストロームのハイドープ n 型非晶質シリコン層 11 を堆積させる。この後、スパッタ法により膜厚 1000 オングストロームの I T O からなる裏面側透明電極 12 を形成し、この上に A g ペーストを用いて櫛形集電極 9 を形成する。このように、
- 10
- 15 裏面側も結晶シリコン基板と非晶質シリコン層との間に実質的に真性な非晶質シリコンを挟み、その界面での欠陥を低減し、ヘテロ接合界面の特性を改善することにより、拡散法を用いずに低温プロセスにより B S F 構造を得ることができる。

- この実施例においても真性非晶質シリコン層 10 に後工程により n
- 20 型ドーパントが拡散されることがあるが、前述した実施例と同様に、この真性非晶質シリコン層 10 はヘテロ接合界面特性を改善するためのものであり、後工程でドーパントが拡散されても界面特性には影響がない。

- 次に、第二工程に使用するエッチング溶液中におけるアルカリ性溶液の濃度を変化させた実施例について説明する。
- 25

この実施例においては、上記第一工程を終了後、第二工程に使用する N a O H の濃度を 0.1 重量%~10 重量%の範囲で変化させて凹凸基板を製造し、そしてこの基板を用いて実施例 1 と同様の工程で光起電力素子を形成し、その光電変換特性を比較した。

- 30 第 9 図は、第二工程で用いる N a O H の濃度と光起電力素子の光電変換特性との関係を示す図であり、この第 9 図は、作成した光起電力

素子の最も変換効率の高いものを1としたときの相対値を示している。同図から、NaOHの濃度が0.1~8重量%の時に高い光電変換特性が得られ、1.5~3重量%の時に特に高い光電変換特性が得られることが明らかである。

尚、NaOHの代わりにKOHを用いて同様の検討を行った結果、KOH濃度が3～6重量%の時に高い光電変換特性が得られた。

次に、本発明の第二工程に用いる界面活性剤の表面張力を変化させた実施例について説明する。

10 第10図は界面活性剤の表面張力と、光起電力素子の光電変換特性との関係を示す特性図であり、この第10図は、作成した光起電力素子の最も変換効率の高いものを1としたときの相対値を示している。同図から明らかに、表面張力が 47 dy n / c m 以下の界面活性剤を使用することにより、高い光電変換特性を有する太陽電池が得られ、
15 特に 40 dy n / c m 以下の時に特に高い光電変換特性を得られることがわかる。

このように、界面活性の表面張力を小さくすることにより光電変換特性が向上する理由は、次のように考えられる。

第二工程中においては、エッチング溶液に含まれるアルカリとシリコン基板とが反応して水素が発生し、この水素が気泡として基板表面に付着することとなる。ここで、界面活性剤の表面張力を小さくするとエッチング溶液の基板に対する濡れ性が大きくなるために、気泡が小さいうちに基板表面から脱離する。

25 逆に、界面活性剤の表面張力を大きくするとエッチング溶液の基板に対する濡れ性が大きくなるために、気泡が大きくなるまで脱離させることができない。そして、気泡が大きくなるまで基板表面に付着していると、気泡が付着している部分がアルカリと反応できず、均一な凹凸形状を得ることができない。

従って、界面活性剤の表面張力を 47 dyn/cm 以下とすること
30 で、気泡の基板からの脱離を促進させることができ、基板全面に均一なテクスチャ構造を形成できるため、高い光電変換特性を得ることが

できたものと考えられる。

表面張力の制御は、この実施例においては界面活性剤の濃度を変化させることで行った。表 2 は界面活性剤の濃度と表面張力との対応表であり、この表から界面活性剤の濃度を 1 重量% 以下とすることで、
 47 dyn/cm 以下の表面張力を得られることがわかる。尚、今回の検討においては 20 dyn/cm 以下の表面張力を得ることができなかった。

表 2

界面活性剤の濃度 (%)	0.1	0.5	2	5	20	40
表面張力 (dyn/cm)	56	50	46	40	30	20

10 以上より、この発明によれば第二工程に先立って、基板表面の清浄化のための第一工程を行うので、インゴットからスライスされた基板表面に生成された加工歪を確実に除去することができ、同時に基板表面の付着物も除去できるため、結晶性が良く且つ最適な凹凸を有する凹凸基板を再現性良く製造することができる。従って、この発明によ
 15 り製造した基板を用いることで、光電変換特性の高い光起電力素子を再現性良く得ることができる。

また、以上の実施例では特に述べなかったが、第二工程中に、例えば基板を上下に振動させる、基板に超音波振動を与える、或いはエッチング溶液に超音波振動を与える、或いはエッチング溶液を N₂、Ar 等の不活性ガスでバブリングする等の方法により、直接または間接的に基板を振動させることで、界面活性剤による上記気泡の脱離の効果を一層促進することが可能となる。

尚、上述の実施例においては単結晶シリコン基板について説明したが、この発明はこれに限らず、多結晶シリコン基板についても適用できる。また上記した第一工程及び第二工程は、単結晶或いは多結晶の
 25 ゲルマニウム基板等結晶性半導体基板全般にわたって適用することができる。

また、上述の実施例においては単結晶シリコン基板と p 型又は n 型非晶質シリコン層との間に真性な非晶質シリコン層を介在させている

が、単結晶シリコン基板に直接 p 型又は n 型非晶質シリコン層を設ける場合においても本発明は適用できる。単結晶シリコン基板に直接 p 型又は n 型非晶質シリコン層を設ける場合でも、基板の凹凸の谷部分
5 を丸くしておくとその上に形成される非晶質シリコン層の膜厚は均一なものが得られる。

以上説明したように、この発明によれば、基板表面に多数の凹凸部が形成された谷の部分を等方性エッチングによりエッチングし、丸みを帯びた形状にしたことで、これらの部分に堆積する非晶質シリコン
10 層の膜厚の不均一性が低減され、光起電力素子の開放電圧及び曲線因子が改善され、出力が向上する。

請 求 の 範 囲

1. 多数の凹凸部を形成された結晶系シリコン基板上に非晶質或いは微結晶シリコン層を設けた光起電力素子であって、前記基板の凹凸部
5 部の谷の部分の部分が丸く形成されていることを特徴とする光起電力素子。
2. 前記谷の部分は、山の部分より大きい曲率の曲面を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光起電力素子。
3. 前記谷の部分は、半径0.005 μm 以上の曲面であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の光起電力素子。
- 10 4. 前記谷の部分は、半径が0.01 μm から20 μm の曲面であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の光起電力素子。
5. 多数の凹凸部を形成された一導電型の結晶系シリコン基板表面上に他導電型の非晶質或いは微結晶シリコン層を設けた光起電力素子であって、前記基板の凹凸部の谷の部分が丸く形成されていることを
15 特徴とする光起電力素子。
6. 前記一導電型の結晶系シリコン基板と他導電型の非晶質或いは微結晶シリコン層との間に実質的に真性な非晶質或いは微結晶シリコン層を介在させたことを特徴とする請求の範囲第5項に記載の光起電力素子。
- 20 7. 前記谷の部分は、山の部分より大きい曲率の曲面を有することを特徴とする請求の範囲第5項又は第6項に記載の光起電力素子。
8. 前記谷の部分は、半径0.005 μm 以上の曲面であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の光起電力素子。
9. 前記谷の部分は、半径が0.01 μm から20 μm の曲面である
25 ことを特徴とする請求の範囲第7項に記載の光起電力素子。
10. 前記一導電型結晶系シリコン基板の裏面側に一導電型ハイドープ層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第5項ないし第9項のいずれかに記載の光起電力素子。
11. 前記結晶系シリコン基板の裏面側に非晶質或いは微結晶シリコンからなる一導電型ハイドープ層が形成されていることを特徴とする
30 請求の範囲第10項に記載の光起電力素子。

1 2. 前記一導電型ハイドロップ層と結晶系シリコン基板との間に実質的に真性な非晶質或いは微結晶シリコン層を介在させたことを特徴とする請求の範囲第11項に記載の光起電力素子。

5 1 3. 表裏面に多数の凹凸部を形成された一導電型の結晶系シリコン基板上に他導電型の非晶質或いは微結晶シリコン層を設けた光起電力素子であって、前記基板表面の凹凸部の谷の部分が丸く形成されていることを特徴とする光起電力素子。

10 1 4. 前記一導電型の結晶系シリコン基板上と他導電型の非晶質或いは微結晶シリコン層との間に実質的に真性な非晶質或いは微結晶シリコン層を介在させたことを特徴とする請求の範囲第13項に記載の光起電力素子。

15 1 5. 前記谷の部分は、山の部分より大きい曲率の曲面を有することを特徴とする請求の範囲第13項又は第14項に記載の光起電力素子。

1 6. 前記谷の部分は、半径0.005 μm 以上の曲面であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の光起電力素子。

1 7. 前記谷の部分は、半径が0.01 μm から20 μm の曲面であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の光起電力素子。

20 1 8. 前記他導電型非晶質或いは微結晶シリコン層上に透明電極が設けられ、この透明電極上に櫛形集電極が設けられると共に、前記基板裏面側に透明電極が設けられ、この透明電極上に櫛形集電極が設けられることを特徴とする請求項13ないし17のいずれかに記載の光起電力素子。

25 1 9. 前記一導電型結晶系シリコン基板の裏面側に一導電型ハイドロップ層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の光起電力素子。

30 2 0. 前記結晶系シリコン基板の裏面側に非晶質或いは微結晶シリコンからなる一導電型ハイドロップ層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の光起電力素子。

2 1. 前記一導電型ハイドロップ層と結晶系シリコン基板との間に実

質的に真性な非晶質或いは微結晶シリコン層を介在させたことを特徴とする請求の範囲第20項に記載の光起電力素子。

22. 結晶系シリコン基板上に多数の凹凸部を形成した後、前記基板表面に等方性エッチングを施し、前記基板表面の凹凸部の谷の部分
5 丸くし、その基板表面上に真性の非晶質或いは微結晶シリコン層を設け、この上に非晶質或いは微結晶シリコン層を設けることを特徴とする光起電力素子の製造方法。

23. 前記等方性エッチングとして、フッ酸と硝酸の混合溶液によるウェットエッチングを用いたことを特徴とする請求の範囲第22項
10 に記載の光起電力素子の製造方法。

24. 結晶系シリコン基板上の多数の凹凸部は、結晶系シリコン基板表面を清浄化する第一工程と、この結晶系シリコン基板をアルカリ性溶液中で表面処理し、表面に凹凸部を形成する第二工程と、により
15 形成されることを特徴とする請求の範囲第22項に記載の光起電力素子の製造方法。

25. 前記第一工程は、第二工程のアルカリ性溶液と同じ種類のアルカリ性溶液を用いることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の光起電力素子の製造方法。

20 26. 前記第二工程を、界面活性剤を含有するアルカリ性溶液で行うことを特徴とする請求の範囲第24項に記載の光起電力素子の製造方法。

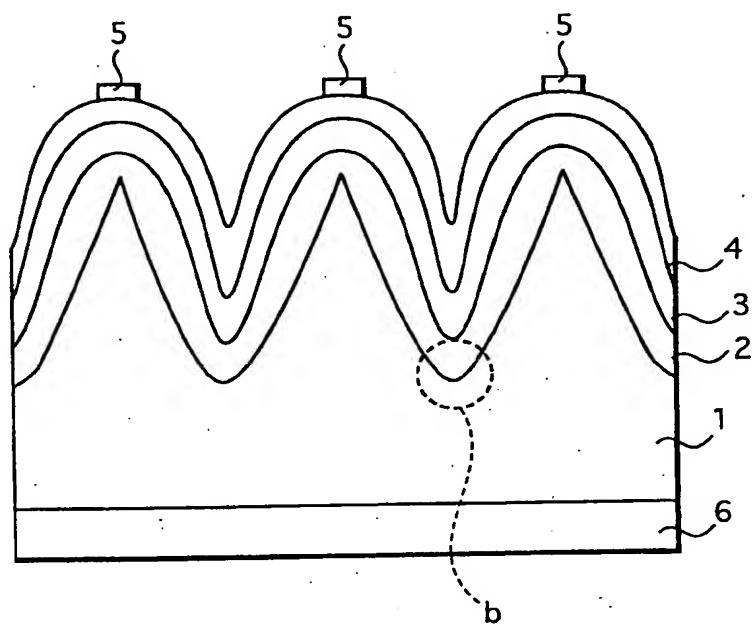
27. 前記第二工程で使用するアルカリ性溶液が0.2重量%から8重量%のNaOH水溶液であることを特徴とする請求の範囲第24
25 項に記載の光起電力素子の製造方法。

28. 前記第二工程で使用するアルカリ性溶液が3重量%から6重量%のKOH水溶液であることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の光起電力素子の製造方法。

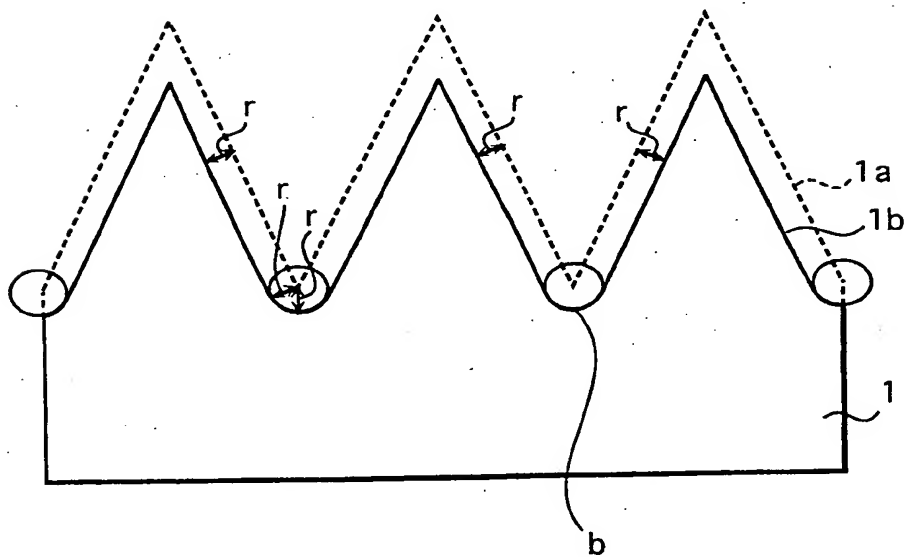
29. 前記結晶系シリコン基板に振動を与えた状態で前記第2工程
30 を行うことを特徴とする請求の範囲第24項に記載の光起電力素子の製造方法。

30. 前記界面活性剤の表面張力が 47 dyn/cm 以下であることを特徴とする請求の範囲第26項に記載の光起電力素子の製造方法。

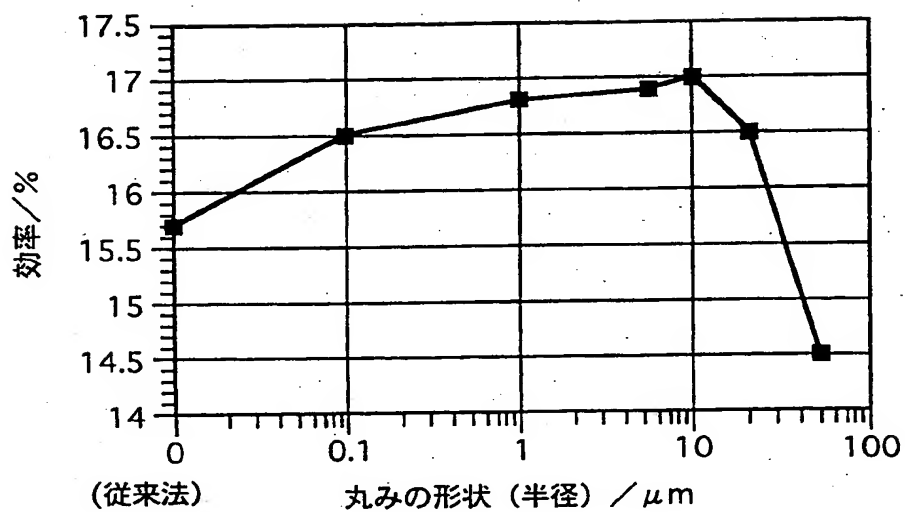
第1図



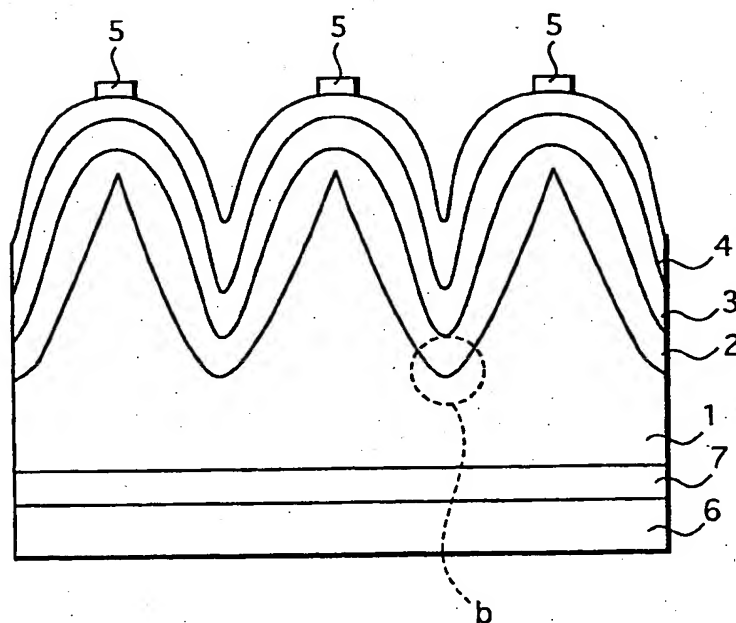
第2図



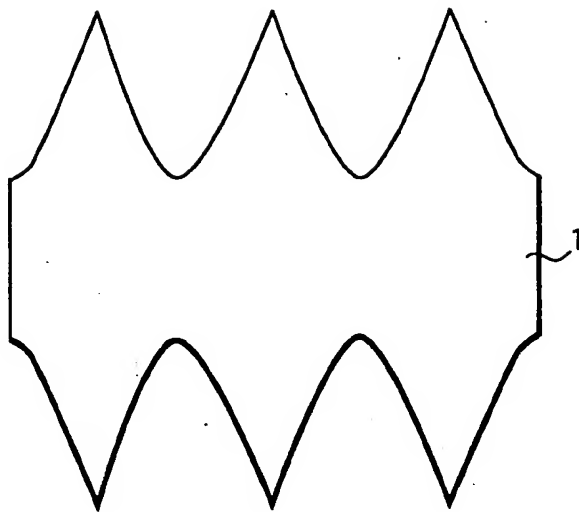
第3図



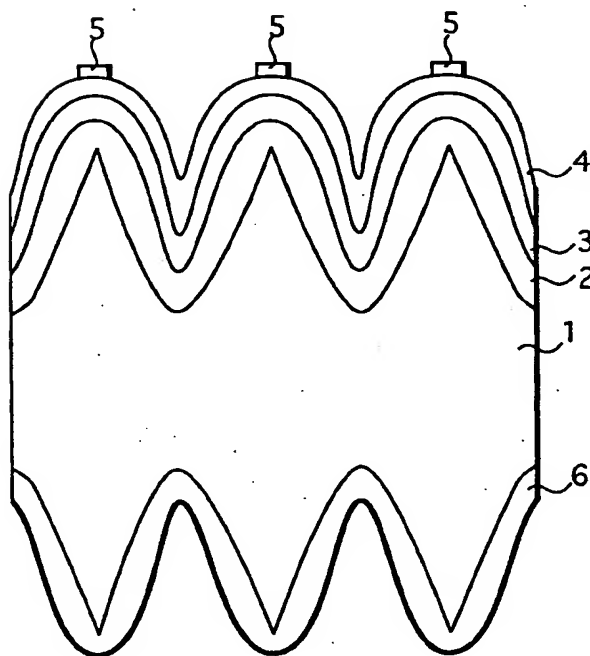
第4図



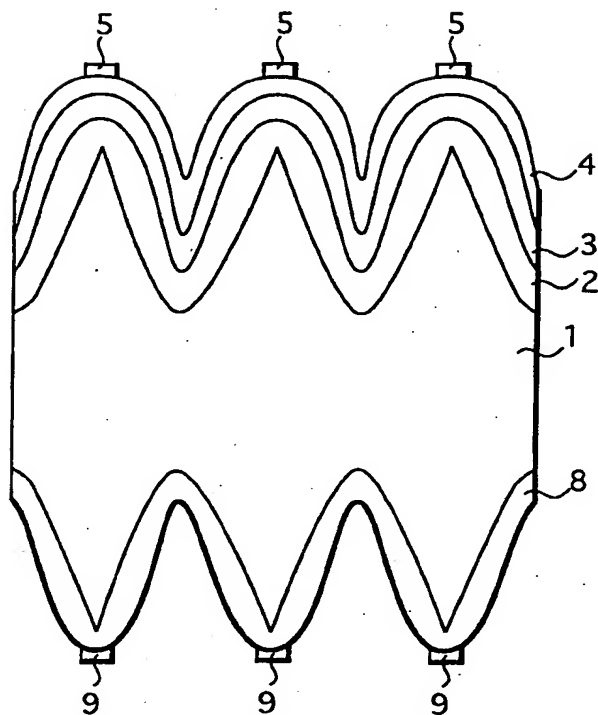
第5図



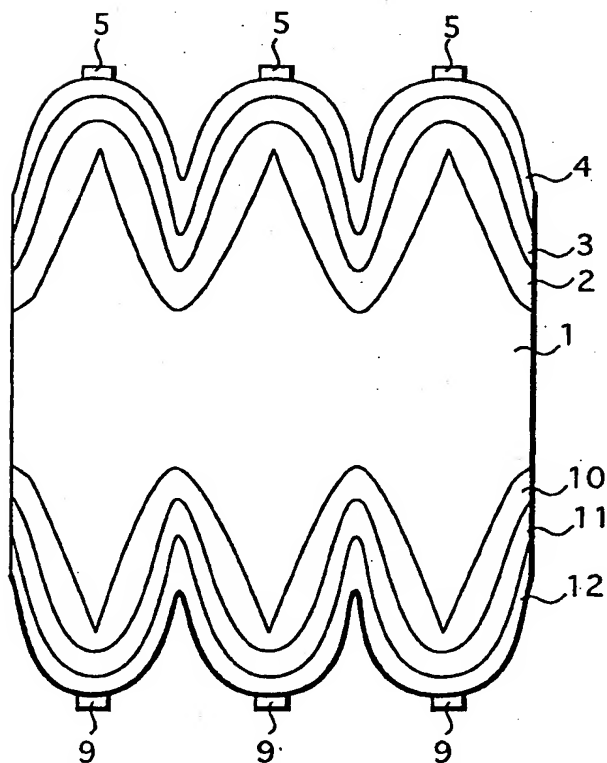
第6図



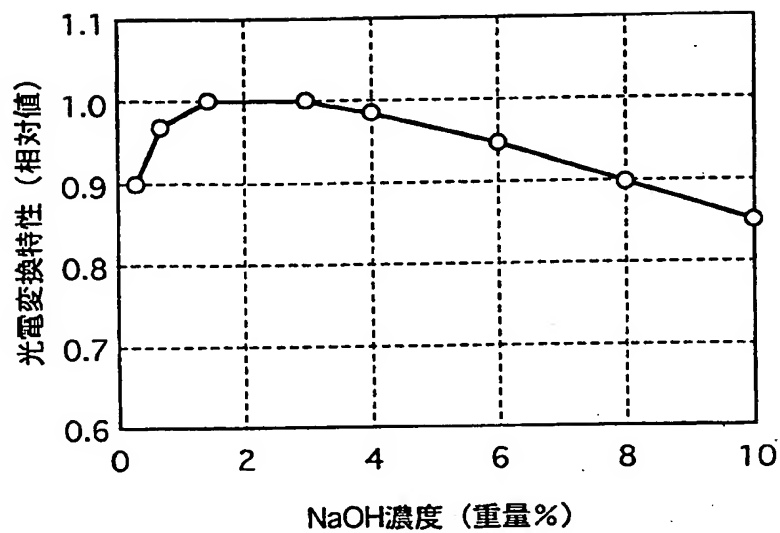
第7図



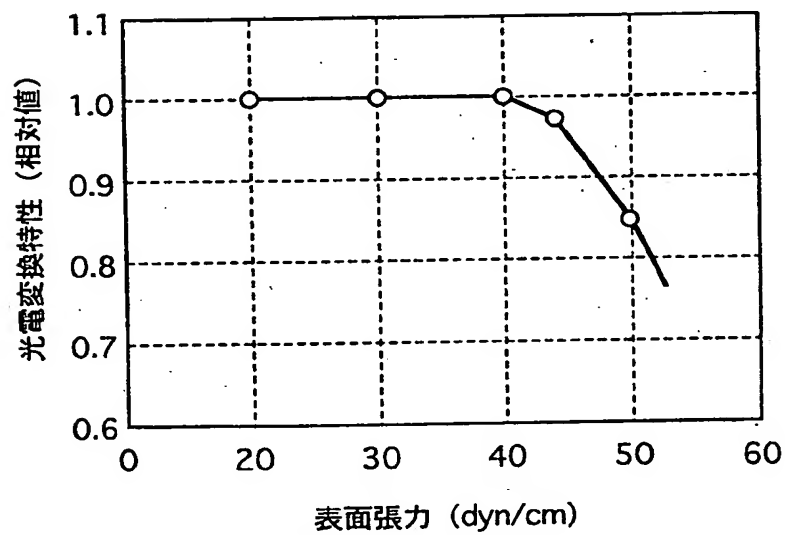
第8図



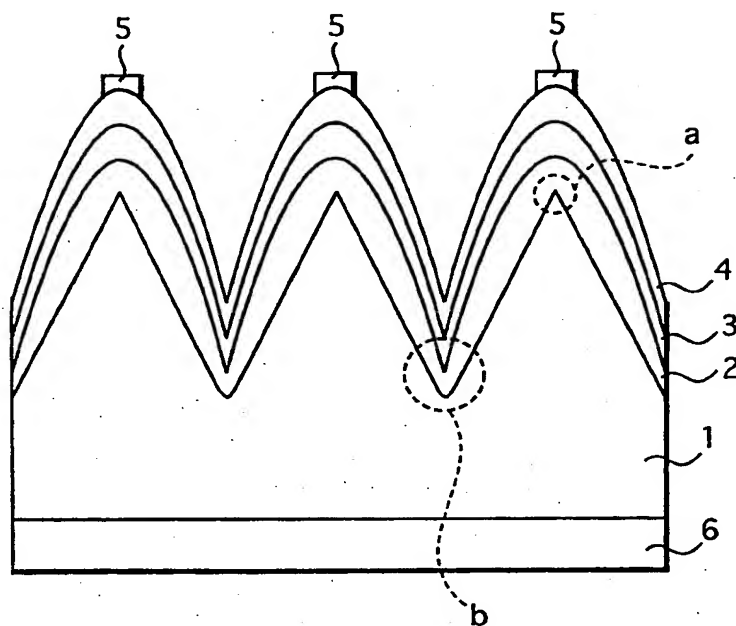
第9図



第10図



第 1 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/01204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ H01L31/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ H01L31/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 03-071677, A (Sharp Corp.), March 27, 1991 (27. 03. 91), Full text (Family: none)	1-30
Y	JP, 03-276682, A (Sharp Corp.), December 6, 1991 (06. 12. 91), Fig. 1 ; page 3, upper right column, lines 4 to 16 (Family: none)	1-30
Y	JP, 03-070183, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), March 26, 1991 (26. 03. 91), Full text & US, 5066340, A & DE, 4025311, A & FR, 2650916, A	1-30
Y A	JP, 59-175170, A (Osaka Transformer Co., Ltd.), October 3, 1984 (03. 10. 84), Fig. 1(A) ; page 2, lower left column, line 14 to lower right column, line 5 & US, 4496788, A & EP, 113434, A1	1-30 18, 19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search June 16, 1998 (16. 06. 98)		Date of mailing of the international search report June 23, 1998 (23. 06. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/JP98/01204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 60-063968, A (Nippon Telegraph & Telephone Public Corp.), April 12, 1985 (12. 04. 85), Fig. 2 ; page 2, lower left column, line 12 to page 3, upper left column, line 4 (Family: none)	1-30
A	JP, 59-014682, A (K.K. Denkaishaku Kogyo), January 25, 1984 (25. 01. 84), Fig. 2 ; page 2, upper left column, lines 2 to 9 (Family: none)	1-30
A	JP, 59-123283, A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), July 17, 1984 (17. 07. 84), Fig. 2 ; page 3, upper right column, lines 9 to 17 (Family: none)	1-30
A	JP, 08-162656, A (Toyota Motor Corp.), June 21, 1996 (21. 06. 96), Fig. 1 ; Par. No. [0019] (Family: none)	10-12, 19-21
A	JP, 04-139769, A (Hitachi, Ltd.), June 21, 1996 (21. 06. 96), Figs. 2 to 4 ; page 2, lower left column, last line to page 3, upper left column, line 6 (Family: none)	10-12, 19-21
A	JP, 08-078710, A (Sharp Corp.), March 22, 1996 (22. 03. 96), Figs. 1, 3 ; Par. Nos. [0025], [0036] (Family: none)	11, 12, 20, 21
A	JP, 09-069643, A (Sharp Corp.), March 11, 1997 (11. 03. 97), Figs. 1, 4 ; Par. Nos. [0017], [0034] (Family: none)	11, 12, 20, 21
A	JP, 61-290712, A (Ricoh Co., Ltd.), December 20, 1986 (20. 12. 86), Page 2, upper right column, lines 11 to 14 (Family: none)	26, 30
A	JP, 07-202232, A (Canon Inc.), August 4, 1995 (04. 08. 95), Claim 3 (Family: none)	26, 30

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/01204

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01L31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1996
 日本国登録実用新案公報 1994-1998
 日本国実用新案登録公報 1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 03-071677, A (シャープ株式会社) 27. 3月. 1991 (27. 03. 91) 全文、(ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 03-276682, A (シャープ株式会社) 6. 12月. 1991 (06. 12. 91) 第1図、第3頁右上欄第4~16行 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 03-070183, A (三洋電機株式会社) 26. 3月. 1991 (26. 03. 91) 全文 & US, 5066340, A & DE, 4025311, A & FR, 2650916, A	1-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 06. 98

国際調査報告の発送日

23.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

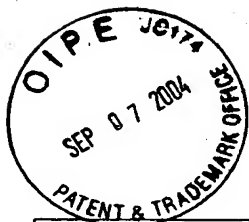
日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小原 博生

2K 8102

電話番号 03-3581-1101 内線 3255



国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/01204

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P, 59-175170, A (大阪変圧器株式会社) 3. 10月. 1984 (03. 10. 84) 第1図(A)、第2頁左下欄第14~同右下欄第5行 & US, 4496788, A & EP, 113434, A1	1-30 18, 19
Y	J P, 60-063968, A (日本電信電話公社) 12. 4月. 1985 (12. 04. 85) 第2図、第2頁左下欄第12~第3頁左上欄第4行 (ファミリーなし)	1-30
A	J P, 59-014682, A (株式会社電解箔工業) 25. 1月. 1984 (25. 01. 84) 第2図、第2頁左上欄第2~9行 (ファミリーなし)	1-30
A	J P, 59-123283, A (株式会社半導体エレクトロニクス研究所) 17. 7月. 1984 (17. 07. 84) 第2図、第3頁右上欄第9~17行 (ファミリーなし)	1-30
A	J P, 08-162656, A (トヨタ自動車株式会社) 21. 6月. 1996 (21. 06. 96) 図1、段落19 (ファミリーなし)	10-12, 19-21
A	J P, 04-139769, A (株式会社日立製作所) 21. 6月. 1996 (21. 06. 96) 第2-4図、第2頁左下欄末行~第3頁左上欄第6行 (ファミリーなし)	10-12, 19-21
A	J P, 08-078710, A (シャープ株式会社) 22. 3月. 1996 (22. 03. 96) 図1, 3、段落25, 36 (ファミリーなし)	11, 12, 20, 21
A	J P, 09-069643, A (シャープ株式会社) 11. 3月. 1997 (11. 03. 97) 第1, 4図、段落17, 34 (ファミリーなし)	11, 12, 20, 21
A	J P, 61-290712, A (株式会社リコー) 20. 12月. 1986 (20. 12. 86) 第2頁右上欄第11~14行 (ファミリーなし)	26, 30
A	J P, 07-202232, A (キャノン株式会社) 4. 8月. 1995 (04. 08. 95) 請求項3 (ファミリーなし)	26, 30